微量酸素添加スパッタ雰囲気中で作製した Co-Fe/Cu 多層膜の GMR 効果 GMR in Co-Fe/Cu Multilayers Fabricated under Sputtering Atmosphere with a Small Oxygen Impurity Introduced

三浦 聡・新井秀雄・角田匡清・高橋 研

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 05 (〒980-8579)

S. Miura, H. Arai, M. Tsunoda, and M. Takahashi

Dept. of Electronic Engineering, Tohoku Univ., Aobayama 05, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

(2000 年 10 月 10 日受理, 2001 年 1 月 24 日採録)

Co-Fe/Cu multilayers having Cu layer thickness in the second peak of MR oscillation were fabricated under a sputtering atmosphere with a small amount of oxygen introduced as an impurity. Their giant magnetoresistance effect was investigated as a function of the partial pressure of oxygen introduction, P_{O_2} , from 3×10^{-10} Torr to 1×10^{-6} Torr. Magnetoresistance (MR) ratio increased with increasing P_{O_2} up to 5×10^{-8} Torr. The surface roughness decreased from 6 Å to 2 Å with increasing P_{O_2} . Such changes of MR ratio and surface roughness versus P_{O_2} correspond closely to the changes in Co/Cu multilayers having Cu layer thickness in the first peak of MR oscillation. The maximum field sensitivity of 0.28 % / Oe was obtained at $P_{O_2} = 1 \times 10^{-7}$ Torr.

Key words: giant magnetoresistance, Co-Fe/Cu multilayer, saturation field, sensitivity, oxygen

1. はじめに

強磁性層／非磁性層を組み合わせた金属多層膜の巨大磁気抵抗(GMR)効果は、スピントラップ膜などに比べ磁気抵抗(MR)比が大きく、磁界センサーへの応用が期待されている。多層膜の非磁性層厚に対する MR 比の振動的変化を考えた場合、非磁性層厚の薄い MR 比振動の 1st peak 位置における多層膜では、MR 比は大きいものの、強磁性層の磁化を平行に配列させるために必要な飽和磁界は極めて大きく、磁界感度の点から応用面では非常に不利である。そこで一般的には、MR 比は小さくなるものの、非磁性層厚を厚くし磁性層間の RKKY 的な結合エネルギーを弱めた、MR 比振動の 2nd peak 位置における多層膜がセンサー応用に用いられる。特に、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ 多層膜は、その MR 比が大きいこと、最も有望な組み合わせの一つである。Co-Fe/Cu 多層膜の磁気抵抗効果を高感度化して磁界センサーに応用するために、これまでに数多くの研究がなされ、磁気抵抗効果の Co-Fe 層厚依存性^{1),2)}, Cu 層厚依存性^{1),2)}, 下地層依存性^{2),3)}, 成膜条件依存性^{1),4)}等が報告されているが、成膜雰囲気中の清浄性に関する研究はあまりなされていない。

筆者らは、成膜雰囲気中の清浄性と GMR 効果の相関について、Cu 層厚 10 Å 付近 (1st peak 位置) の Co/Cu 多層膜を用いて検討を行ってきた。その結果、成膜雰囲気中

の不純物は、GMR 効果に対して非常に敏感に働き、多層膜の積層構造の変化を通じて、MR 比を大きく変化させることを明らかとした⁵⁾。成膜雰囲気中の不純物のうち、特に大きな効果を及ぼすのは、酸素若しくは水であり、MR 比は、 5×10^{-8} Torr を中心とする僅かな導入酸素分圧の範囲で極大値約 55%を示す。この圧力から酸素分圧を減少させ成膜雰囲気の清浄性を向上させた場合、多層膜の結晶成長を阻害する不純物が減少して結晶粒の膜面内および膜厚方向への成長が促進される結果、多層膜積層界面の粗さが増大する。このとき MR 比は大幅に減少し、酸素分圧 1×10^{-8} Torr では、およそ 10%まで低下する。界面粗さの増大による MR 比低下の原因は、①Néel によって提唱された磁性層間の強磁性的な結合 (orange peel coupling) ⁶⁾の増大、あるいは、②磁性層間のピンホール形成による直接的な強磁性的結合の増大、または、③Cu 層厚の局所的なばらつきによる強磁性的 RKKY 結合エネルギーの発生によって、零磁界における強磁性層磁化の反平行配列が妨げられるためと考えられる。いずれのメカニズムにしても界面粗さの増大がもたらす磁性層間の強磁性的結合は、非磁性層である Cu 層厚を厚くすることで弱まることが期待できる。したがって、Cu 層厚が厚い 2nd peak 位置における多層膜においては、その GMR 効果の成膜雰囲気中酸素量に対する変化は、1st peak 位置における多層膜のそれとは異なり、清浄性が高い成膜雰囲気中で作製しても、大きな結晶粒径を有したまま、高い MR 比が得られる可能性がある。このため、熱処理時における粒界拡散に起因する MR 比の劣化が、緩和されることが期待でき、工学的見地から興味を持たれる。

さらに筆者らは、1st peak 位置における Co/Cu 多層膜において、成膜雰囲気不純物量が比較的多い領域で、わずかな不純物量の増加に対して、MR 比を維持したまま飽和磁界が減少することを明らかにした⁷⁾。このことは、成膜雰囲気の清浄性制御によって GMR 効果の磁界感度を向上させる可能性を示しており、高感度磁界センサーへの応用的観点から興味を持たれる。

そこで本研究では、2nd peak 位置における $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ 多層膜を微量酸素添加雰囲気中で作製し、GMR 効果に及ぼす不純物酸素の影響を調べるとともに、成膜雰囲気制御による磁界感度向上の可能性について検討を行った。

2. 実験方法

試料の作製には、到達真空度 4×10^{-11} Torr 以下の DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた。チャンバーを 4×10^{-10} Torr 以下まで排気した後、バリアブルリークバルブを介して、酸素を酸素分圧 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr の範囲で添加し、加えて超高純度アルゴンガス（不純物濃度 1ppb 以下）を 0.6 mTorr まで導入した。成膜速度は、Co-Fe、Cu 共に約 $1 \text{ \AA/sec}$ とした。膜構成は、Sub./(Co-Fe 10 $\text{\AA}$ / Cu d_{Cu})₂₉/Co-Fe 10 $\text{\AA}$ / Cu 30 $\text{\AA}$ とし、Cu 層厚 d_{Cu} は、MR 比の 2nd peak 位置付近 19 $\text{\AA} \sim 23 \text{ \AA}$ の範囲で変化させ、MR 比が極大値を取るよう最適化した。基板には熱酸化膜付き Si(100) 単結晶基板を用い、成膜時の基板温度は室温に保持した。

試料の構造解析には X 線ディフラクトメータ (Co-K α) を用い、 $2\theta = 2 \sim 10^\circ$ および $30 \sim 80^\circ$ の範囲で測定を行った。膜の表面形状は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、大気中で観察した。磁化曲線の測定には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた。磁気抵抗効果は、直流四端子法を用い、磁界を膜面内で電流と垂直方向に印加して室温で測定した。MR 比は、零磁界付近の最大抵抗率 ρ_{max} と飽和抵抗率 ρ_s から、MR 比 $= (\rho_{\text{max}} - \rho_s) / \rho_s$ として求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 酸素添加による磁気抵抗比の変化

Fig. 1 に、各酸素分圧 P_{O_2} 下で作製した多層膜の磁気抵抗 (MR) 曲線を示す。酸素を添加せずに作製した多層膜の MR 曲線は、抵抗変化率が小さく、零磁界付近でピークが左右に開いた、大きなヒステリシスを持つ保磁力差型になっている。 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-8}$ Torr においても、同様な MR 曲線を示している。酸素分圧を増し、 $P_{O_2} = 3 \times 10^{-8}$ Torr になると、保磁力差型ではあるが MR 比は増大し始める。 $P_{O_2} = 5 \times 10^{-8}$ Torr になると、零磁界においても抵抗率が增大しており、反強磁性結合型の MR 曲線となる。さらに、酸素分圧を増加させると、MR 曲線が全体的に縮小していくような変化を示す。

これら多層膜の MR 比、および飽和抵抗率 ρ_s の酸素分圧 P_{O_2} に対する変化を Fig. 2 に示す。参考のため、1st peak 位置における Co/Cu 多層膜の MR 比の、 P_{O_2} に対する変化⁹も合わせて破線で示した。さらに、Co-Fe 層の飽和磁化 $M_s^{\text{Co-Fe}}$ の P_{O_2} に対する変化も示す。MR 比は、酸素を添加せずに作製した Co-Fe/Cu 多層膜では、6% 程度である。成膜雰囲気中の酸素分圧の上昇に対して、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-8}$ Torr までは、MR 比はあまり変化しないが、それ以上で急激に増大し、 $P_{O_2} = 5 \times 10^{-8}$ Torr において、MR 比は極大値の 29% を取ることが判る。しかしながら、さらに酸素分圧を増加させると MR 比は減少に転じ、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ Torr では、13% となった。一方、飽和抵抗率 ρ_s は、 $P_{O_2} = 3 \times 10^{-7}$ Torr までの変化に対して、 $15 \mu\Omega\text{cm}$ から $17 \mu\Omega\text{cm}$ まで緩やかに増大し、さらに酸素分圧を増加させると、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ Torr では $27 \mu\Omega\text{cm}$ まで増大した。

Fig. 1 MR curves of Co-Fe/Cu multilayers fabricated under various partial pressures of impurity oxygen, P_{O_2} .

Fig. 2 Changes in MR ratio, ρ_s and $M_s^{\text{Co-Fe}}$ of Co-Fe/Cu multilayers as a function of the partial pressure of impurity oxygen, P_{O_2} . The broken line shows the change in MR ratio of Co/Cu multilayers (first peak).

このことは、酸素分圧 10^{-8} Torr 台での MR 比の急激な増大は、 $\Delta\rho$ の変化によるものであることを示している。飽和磁化 $M_s^{\text{Co-Fe}}$ は、 $P_{O_2} = 3 \times 10^{-7}$ Torr までほぼ一定値 1450 emu/cm^3 を示すが、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ Torr では、 1260 emu/cm^3 と 13% 減少し

た。ゆえに、酸素分圧 $P_{O_2} = 3 \times 10^{-7}$ Torr 以上における MR 比の低下は、抵抗率の急激な増大および飽和磁化の減少を考えると、多層膜の部分的な酸化が生じたことに因ると考えられる。飽和抵抗率の増大率は、MR 比の減少率よりも小さく、 P_{O_2} の増大によって $\Delta\rho (= \rho_{\max} - \rho_s)$ も低下していることが判る。このことから、 $P_{O_2} = 3 \times 10^{-7}$ Torr 以上の不純物酸素中で作製した多層膜では、各層の成膜と成膜の間に界面が酸化、および成膜中に酸化した部分が粒界として存在するため、結果として、スピン依存散乱 ($\Delta\rho$) が減少するものと考えられる。

このような MR 比の酸素分圧に対する変化は、1st peak 位置における Co/Cu 多層膜の MR 比の変化 (図中破線) に非常に類似していることが判った。

3.2 酸素添加による微細構造の変化

Fig. 3 に、Co-Fe/Cu 多層膜の小角域、および中角域の X 線回折プロファイルを示す。中角域 ($2\theta = 44^\circ \sim 63^\circ$) では、全ての酸素分圧において、 $2\theta = 51^\circ$ 付近に Co-Fe(111) 面、および Cu(111) 面からの干渉ピークが観測される。その他にピークが観測されないことから、Co-Fe/Cu 多層膜は、(111) 面配向していることが判る。干渉ピーク強度は、酸素分圧の増加と共に減少していることから、多層膜の結晶粒径の減少、および欠陥の増大が起きているものと考えられる。一方、低角域 ($2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$) では、多層膜の人工周期に対応した回折ピークが、 $2\theta = 3.4^\circ$ 付近に観測され、そのピーク強度は、酸素分圧の増加と共に増大していくことが判る。これは、酸素分圧の増加と共に人工周期性が向上していることを意味する。

多層膜の積層界面の粗さは、多層膜表面の粗さに反映されることが考えられることから、AFM による多層膜最表面の観察を行った。Fig. 4 には、AFM による表面観察から求めた平均面粗さ R_a の酸素分圧に対する変化を示す。不純物酸素を添加せずに作製した多層膜では、 R_a は、6 Å 程度であるが、酸素分圧 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-8}$ Torr から僅かな酸素分圧の増加によって、 R_a は、約 2 Å まで急激に減少した。このような変化は、Fig. 3 に示した小角域の X 線回折プ

Fig. 3 X-ray diffraction profiles of Co-Fe/Cu multilayers fabricated under various partial pressures of impurity oxygen, P_{O_2} .

Fig. 4 Change in surface roughness, R_a , of Co-Fe/Cu multilayers as a function of the partial pressure of impurity oxygen, P_{O_2} .

ロファイルで見られた、酸素添加による人工周期性の向上に良く対応する。

以上のような成膜雰囲気中への酸素添加による微細構造の変化は、1st peak 位置における Co/Cu 多層膜の場合と同様であり、2nd peak 位置における多層膜においても、成膜雰囲気中の酸素が多層膜の結晶成長を抑制し、結晶粒を微細化することによって積層界面の粗さを減少させることが判った。

次に、2nd peak 位置における Co-Fe/Cu 多層膜の MR 比の酸素分圧に対する変化が、1st peak 位置における Co/Cu 多層膜の MR 比の変化と同様な傾向を示した理由について考える。先に述べたように、積層界面の粗さの増大によって生じる磁性層間の強磁性的結合の影響は、Cu 層厚の増加によって弱まることが予想される。しかしながら、Cu 層厚の増加は、同時に RKKY 的な反強磁性的結合エネルギー自体を大幅に減少させるため、全体として、2nd peak 位置における Co-Fe/Cu 多層膜においても、成膜雰囲気中の不純物を除いていった場合に起きる積層界面の粗さの増大が、磁性層間に強磁性的結合をもたらす、零磁界における強磁性層磁化の反平行配列を阻害したと考えられる。

3.3 酸素分圧制御による磁界感度の変化

Fig. 5 に、Co-Fe/Cu 多層膜の磁気抵抗効果の磁界感度、および飽和磁界 H_s の酸素分圧 P_{O_2} に対する変化を示す。挿入図に、磁界感度および H_s の定義を示した。抵抗率変化量が 2 分の 1 となる点 ($\rho_{\max} - \rho_s$)/(2 ρ_s) の接線 (図中点線) と X 軸との交点を飽和磁界 H_s とし、また、その接線の傾きを磁界感度とした。 $P_{O_2} = 3 \times 10^{-8}$ Torr 以下の成膜雰囲気中で作製した多層膜については、その MR 曲線が Fig. 1 に示したように左右に開いた保磁力差型となっているため、 H_s が定義されず、磁界感度が算出できないため、Fig. 5 において評価していない。 H_s

Fig. 5 Changes in sensitivity and saturation field, H_s , of Co-Fe/Cu multilayers as a function of the partial pressure of impurity oxygen, P_{O_2} . Inset shows the definition of H_s .

は、酸素分圧の増加に伴って、単調に減少する傾向にある。一方、MR比は、Fig. 2に示したように酸素分圧 5×10^{-8} Torr と 1×10^{-7} Torr では、同程度の値を示している。結果として、磁界感度は、酸素分圧 5×10^{-8} Torr から 1×10^{-7} Torr への変化に対して増大し、極大値 $0.28\%/\text{Oe}$ を取った。しかしながら、さらに酸素を添加した $P_{O_2} > 1 \times 10^{-7}$ Torr では、多層膜の酸化によるMR比の低下が大きく、磁界感度は減少した。以上のことは、磁界感度を向上させるための成膜雰囲気中の酸素分圧には最適値が存在すること

を意味している。

4. まとめ

2nd peak 位置における Co-Fe/Cu 多層膜を微量酸素添加雰囲気中で作製し、GMR 効果の添加酸素分圧 P_{O_2} に対する変化について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ① MR 比は $P_{O_2} = 5 \times 10^{-8}$ Torr で極大値 29% を取り、それ以上若しくはそれ以下の酸素分圧に対して著しく減少した。MR 比の酸素分圧に対する変化は、1st peak 位置における Co/Cu 多層膜の場合と非常に類似している。
- ② 添加酸素分圧の増加により、多層膜の結晶粒径の減少に伴って積層界面の平坦性が向上した。
- ③ 2nd peak 位置における多層膜においても積層界面の平坦性がMR特性に大きく影響する。
- ④ $P_{O_2} = 1 \times 10^{-7}$ Torr において磁界感度の極大値 $0.28\%/\text{Oe}$ を得た。

文 献

- 1) K. Inomata, and Y. Saito: *J. Magn. Magn. Mat.*, **126**, 425 (1993).
- 2) 瀬山喜彦, 飯島 誠, 田中厚志, 押木満雅: 日本応用磁気学会誌, **22**, 537 (1998).
- 3) S. Gangopadhyay, J. X. Shen, M. T. Kief, J. A. Barnard, and M. R. Parker: *IEEE. Trans. Magn.*, **31**, 3933 (1995).
- 4) N. Kataoka, K. Saito, and H. Fujimori: *J. Magn. Magn. Mat.*, **121**, 383 (1993).
- 5) 三浦 聡, 角田匡清, 高橋 研: 日本応用磁気学会学術講演概要集, **23**, 431 (1999).
- 6) L. Néel: *Comp. Rend. Acad. Sci.*, **255**, 1545 (1962); **255**, 1676 (1962).
- 7) S. Miura, D. Takahashi, M. Tsunoda, and M. Takahashi: *IEEE. Trans. Magn.*, **34**, 936 (1998).